

Poly(ethylene-co-octene) / 고리형탄화수소 2성분계 혼합물의 상거동에 대한 고분자 사슬구조의 영향

손진언·정성윤·이상호[†]

동아대학교 화학공학과

(2005년 10월 21일 접수, 2005년 11월 30일 수정 및 채택)

Effect of Polymer Backbone Architecture on the Phase Behavior of Poly(ethylene-co-octene) + cyclo-Hydrocarbon Mixtures

Sung-Yun Chung, Jin-Eun Sohn, and Sang-Ho Lee[†]

Department of Chemical Engineering, Dong-A University,

Hadan2-dong, Saha-gu, Busan 604-714, Republic of Korea

(Received October 21, 2005, Revised & Accepted November 30, 2005)

요약 : 주사슬에 옥텐을 각각 15.3, 17.0 mol% 함유하고 있는 PEO₁₅, PEO₁₇와 시클로알칸으로 이루어진 2성분계 혼합물이 단일상에서 액상과 기상으로 분리되는 LV 곡선을 측정하였다. (PEO₁₅ + 시클로펜탄) 용액이 액상과 기상으로 분리되는 압력이 (PEO₁₇ + 시클로펜탄)의 경우보다 약 1.1~2.7 bar 높게 측정되었다. (PEO₁₇ + 시클로헥산)의 경우, LV 곡선이 (PEO₁₅ + 시클로헥산) LV 곡선보다 0.9~1.6 bar 낮은 압력에서 측정되었다. 수평균 분자량이 82,200인 PEO₁₅보다 분자량이 1.9배 큰 PEO₁₇과 시클로알칸으로 구성된 용액의 LV 곡선 압력이 (PEO₁₅ + 시클로알칸) 용액의 LV 곡선 압력보다 낮은 것은 PEO₁₅와 PEO₁₇ 사이의 옥텐반복기의 함량차이로 인한 PEO 사슬구조의 차이 때문이다. PEO₁₅와 PEO₁₇에 함유된 옥텐반복기의 차이가 1.7 mole%로 매우 작으나, 이 작은 옥텐반복기 함량차이가 PEO 용액의 LV 곡선 압력에 차이를 줄 정도로 상거동에 크게 영향을 준다.

ABSTRACT : LV transition curves for poly(ethylene-co-15.3 mol% octene) (PEO₁₅) and poly(ethylene-co-17.0 mol% octene) (PEO₁₇) were measured in cyclo-pentane and cyclo-hexane. Between 40~150 °C, the LV curve for (PEO₁₅ + cyclo pentane) located 1.1~2.7 bar higher than that for (PEO₁₇ + cyclo-pentane). In cyclo-hexane, similar behavior was observed for PEO₁₅ and PEO₁₇ solution except the pressure difference reduced to 0.9~1.6 bar. If the backbone structure of PEO₁₅ were identical to that of PEO₁₇, the LV line for PEO₁₇ would locate at high pressures than that for PEO₁₅, since the number average molecular weight of PEO₁₇ (Ave. Mn=153,040) is 1.9 times higher than that of PEO₁₅ (Ave. Mn=82,200). The difference in the octene comonomer content between PEO₁₅ and PEO₁₇ is only 1.7 mole%, nevertheless this small difference in the backbone structure of the PEO greatly affected the location of the L-V curves in the mixtures comprised of PEO and cyclo-alkane.

Keywords : Poly(ethylene-co-octene), Phase behavior, cyclo-Alkane

[†]대표저자(e-mail : sangho@daunet.donga.ac.kr)

I. 서 론

Poly(ethylene-co-octene) (PEO)은 메탈로센 계열의 single-site 촉매를 사용하여 중합된 새로운 열가소성고분자이다. PEO의 주사슬을 구성하는 공단량체인 옥텐은 긴 가지로 인하여 PEO의 결정화율을 감소시키고 유연성을 증가시킨다. PEO를 적절히 가교시키면 열가소성을 지닌 폴리에틸렌 탄성체로 활용할 수 있다. 에틸렌 공중합고분자는 단독성분 고분자인 저밀도폴리에틸렌(LDPE)이나 고밀도폴리에틸렌(HDPE)과 전혀 다른 물성을 나타낸다. Poly(ethylene-co-acrylate)는 acrylate의 함량에 따라 그 물성이 크게 좌우되지만 일반적으로 LDPE보다 열안정성을 비롯한 접착력, 내마모성이 우수하다.^{1,2} Poly(ethylene-co-acrylic)과 Poly(ethylene-co-methacrylic acid)은 공단량체인 acrylic acid가 수소결합을 하기 때문에 소량만 함유되어도 폴리에틸렌보다 강도, 금속접착력 등의 물성이 아주 뛰어나다.^{3,4} 이러한 물성들은 공중합 고분자에 함유된 에틸렌과 극성 공단량체의 조성에 따라 크게 달라진다. 옥텐 함량이 낮은 PEO는 폴리프로필렌이나 폴리에틸렌과 같은 열가소성 올레핀 고분자와의 혼화성이 비올레핀계 고분자에 비하여 높으므로, 배합 등을 통하여 폴리에틸렌의 물성을 개선하여 새로운 상업적 용도로 사용될 수 있다.

공중합고분자의 물리적, 화학적, 열역학적 물성은 고분자의 분자량과 분자량 분포, 고분자 사슬의 가지화 정도뿐 만 아니라 공중합체내의 공단량체 조성에 따라 다양하게 변한다. 따라서 중합반응조건을 최적화하고 미반응 단량체와 용매로부터 고분자를 효율적으로 분리하기 위해서는 고분자 용액의 상 경계를 아는 것이 중요하다. 고분자 용액의 상거동은 용매와 용매, 용매와 고분자, 고분자와 고분자 사이의 분자간 인력에 크게 영향을 받는다. 고분자내의 반복기와 용매분자 사이의 인력이 반복기와 반복기, 용매와 용매 사이의 인력보다 우세하면 고분자는 용매에 쉽게 녹는다. 고분자 반복기들과 용매분자들 사이에는 극성인력, 비극성인력, 수소결합과 같은 complexing 결합력 등이 작용하며 이들의 규명은 간단하지 않다. 본 연구는 분

자간 인력을 바탕으로 용액의 상거동을 정량적으로 해석하기보다는 고분자 용액의 상거동 특성을 실험적으로 측정하고 해석하고자 한다.

고분자 용액의 상거동은 고분자와 용매 사이의 자유부피 차이에 따른 특성으로 설명할 수 있다.⁵⁻¹⁰ 고분자 용액에서 용매의 자유부피는 고분자의 자유부피에 비하여 크다. 자유부피의 차이가 클수록 고분자의 용해도는 감소한다. 고분자의 분자량이 같다면 고분자사슬에 가지가 많거나, 가지의 길이가 길수록 고분자의 부피가 용액에서 차지하는 부피는 작아진다. 따라서 고분자 사슬의 가지화 정도가 커질수록 고분자의 자유부피가 증가되고, 고분자와 용매와의 자유부피 차이가 감소하여 그 용매에서 PEO의 용해도는 증가한다. 폴리에틸렌의 반복기인 에틸렌의 편극률은 $42.5 \times 10^{-25} \text{cm}^3$ 이다. 폴리에틸렌의 에틸렌 반복기를 편극률이 $153.3 \times 10^{-25} \text{cm}^3$ 인 옥텐 반복기로 치환됨에 따라 PEO의 결정화율은 감소하며 PEO의 용해도는 증가한다. 아울러, 옥텐의 함량이 증가함에 따라 에틸렌과 옥텐으로 구성된 PEO 반복기의 편극률은 커진다. PEO의 편극률이 커지면 PEO와 용매의 분산 인력이 증가되어 고분자를 용매에 녹이는데 유리하다.

상용화되어 여러 용도로 사용되는 에틸렌 공중합고분자들의 용액에 관련된 상거동 연구는¹¹⁻¹⁵ 활발히 진행되어왔으나, PEO 용액의 상거동에 대한 연구자료는 많지 않다. PEO 용액의 상거동에 대한 연구결과가 많지 않은 것은 PEO가 비교적 최근에 상업화되었기 때문이다. Radosz^{16,17}는 PEO + 에틸렌, PEO + 프로판 2성분계 혼합물의 상거동을 초임계 영역과 임계조건 영역에서 측정하고 그 상거동을 모사하였다. Lee et al^{18,19}은 PEO와 다양한 노르말 탄화수소 용매 2성분계 혼합물의 상거동을 실험적으로 측정하고 해석하였다. 본 논문은 시클로알칸에서 PEO의 상거동을 측정하고 시클로알칸의 열역학적 성질에 따른 PEO의 용해특성을 연구한 결과를 담고 있다. 일반적으로 작은 분자들의 혼합물의 상거동은 다섯 가지 Type으로 크게 분류된다. 용매와 용질 분자크기의 차이가 매우 큰 고분자용액은 고분자와 용매의 특성에 따른 Type I-V 중에서 Type III과 IV의 상거동을 가진다.²⁰ Figure 1은

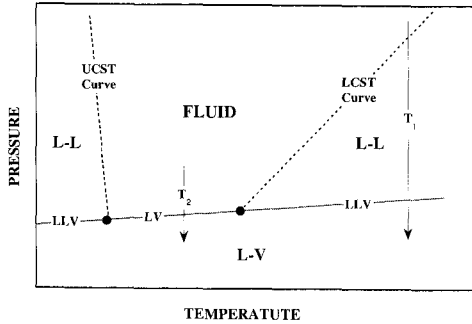


Figure 1. Schematic P-T diagram Type III for polymer-solvent mixture. LCST and UCST represent lower critical solution temperature and upper critical solution temperature, respectively.

고분자 용액의 Type III 상거동을 압력-온도(P-T) 영역에서 개념적으로 나타낸 것이다. UCST(upper critical solution temperature)와 LCST(lower critical solution temperature) 곡선, LV 곡선으로 둘러싸인 P-T 영역에서 고분자 용액은 농도가 균일한 단일상으로 존재한다. 온도 T_1 에서 고분자 용액의 압력을 LCST 곡선 아래로 낮추면 고분자용액은 고분자가 주성분인 액상과 용매가 대부분을 차지하는 액상인 L-L 영역으로 분리된다. 압력을 계속 낮추어 LLV 곡선을 만나면 용매함량이 높은 액상은 액상과 기상으로 분리되어 3상으로 존재한다. 압력을 더욱 낮추어 LLV 곡선 이하의 압력영역에서 용매는 모두 기화되어 용매기상과 고분자액상이 존재한다(L-V 영역). LCST 곡선과 LLV 곡선 사이의 L-L 영역에 있는 고분자 용액의 온도를 LCST 보다 낮추면 고분자 용액은 2 액상에서 단일상(Fluid)으로 합쳐진다. Fluid 영역의 온도 T_2 에 있는 고분자 용액의 압력을 낮추면 Fluid 단일상은 고분자 액상과 용매 기상으로 분리된다. 고분자의 증기압은 매우 낮으므로 LLV와 LV 곡선의 압력은 용매의 특성에 의하여 크게 영향을 받는다. 일반적으로 고분자용액의 LLV와 LV 곡선의 압력은 용매의 증기압과 크게 다르지 않으나, 공중합 고분자는 고분자를 구성하는 단량체들의 특성과 단량체 조성에 따른 사슬구조 변화에 따라 물성이 크게 변화하므로 LLV와 LV 곡선에 차이가 있을 것이다. 용매의 물성에 따라 변하는 PEO의 용해특성을 규명

하기 위하여 시클로펜탄, 시클로헥산, 시클로헵탄, 시클로옥탄에서 PEO가 녹는 온도와 압력 영역을 측정하였다. 본 논문의 또 다른 연구내용은 시클로알칸 용매에서 에틸렌과 옥텐으로 구성된 PEO의 사슬구조에 따른 PEO의 상거동 특성에 대한 것이다. 이를 위하여 주사슬에 옥텐을 각각 15.3, 17.0 mol% 함유하고 있는 PEO와 시클로알칸으로 이루어진 2성분계 혼합물이 단일상에서 액상과 기상으로 분리되는 L-V 곡선을 측정하였다.

II. 실험

1. PEO 및 용매

주사슬에 옥텐반복기를 각각 15.3, 17.0 mol%를 함유한 Poly(ethylene-co-15.3mol% octene) (PEO₁₅), Poly(ethylene-co-17.0mol% octene) (PEO₁₇)은 DuPont Dow Elastomers사의 제품을 사용하였다. 시클로펜탄, 시클로헥산, 시클로헵탄, 시클로옥탄은 Sigma-Aldrich사의 제품(순도 99.0+)을 사용하였다. PEO와 용매 모두 더 이상의 정제 없이 구입한 상태로 사용하였다. 실험에 사용된 PEO와 시클로알칸들의 물성이 Table 1과 Table 2에 나타나 있다. PEO는 random copolymer로 Table 1에 보고된 옥텐함량은 평균값이다. PEO₁₅와 PEO₁₇의 에틸렌반복기/옥텐반복기 비가 각각 5.5와 4.9로 크게 차이가 나지 않

Table 1. Properties of Poly(ethylene-co-octene) Copolymers²¹

	Octene (mol%) ²⁰	T _m (°C)	ρ (g/cm ³)	\overline{M}_n	\overline{M}_w
PEO ₁₅	15.3	61.5	0.864	82,200	160,110
PEO ₁₇	17.0	49.5	0.857	153,040	286,100

Table 2. Properties of cyclo-Alkane Solvents^{22,23}

Substance	$\alpha \times 10^{25}$ (cm ³)	T _c (°C)	P _c (bar)	ρ_c (g/cm ³)
c-Pentane	91.5	238.45	45.1	0.270
c-Hexane	110.0	280.9	40.7	0.273
c-Heptane	127.5	331.1	38.2	0.278
c-Octane	145.2	374.1	35.6	0.274

으나, 이들 고분자 용액들의 상거동은 다른 특성을 보여주리라 예상된다.

2. 실험장치 및 측정

PEO + 시클로알칸 2성분계 혼합물의 상변화는 고압가변부피 view cell을 이용하여 측정하였다. 320 ± 5 mg의 PEO를 cell 안에 넣고 상온에서 5-9 bar의 질소를 3-4 차례 투입하여 cell 내부의 공기를 제거하였다. 시클로알칸 용매들은 주사기를 사용하여 약 6 ± 0.2 g 정도의 양을 주입하였다. Cell 내부에 남아있는 미량의 질소는 cell의 상단 노즐을 통하여 제거하였다. Cell 내부의 압력은 Konics사의 PT-3300 (0-100bar, 오차 $\pm 0.3\%$)을 사용하여 측정하였으며 온도는 platinum-resistance thermometer (Thermometrics Corp., Class A)와 Konics사의 PT-2300을 사용하여 측정하였다. 본 실험에 사용된 실험장치와 실험기법에 대한 자세한 내용은 이전에 소개된 바 있다.^{18,19,24}

L-V transition point는 온도와 압력을 높여서 PEO와 시클로알칸 혼합물을 동일상으로 만든 후에, 일정한 온도에서 압력을 천천히 낮추며 cell 내부에서 bubble이 나타나는 최초의 압력으로 측정하였다. LV point는 각 온도마다 최소한 두 번 이상 측정하였고, 오차는 ± 0.1 bar 이하로 유지하였다. 측정 온도는 ± 0.2 °C의 오차범위 내에서 수행되었다.

III. 결과 및 고찰

Figure 2는 압력-온도 공간상에서 PEO₁₅와 시클로알칸으로 이루어진 2성분계 고분자 용액들의 상거동을 보여준다. Table 1에 나타난 것과 같이 실험에 사용된 시클로알칸들의 임계온도는 모두 230 °C보다 높기 때문에 실험 온도 범위에서 (PEO₁₅ + 시클로알칸) 혼합물은 bubble-point 형태의 상전이 가 측정되었다. LV 곡선의 아래영역에서 (PEO₁₅ + 시클로알칸) 혼합물은 PEO 함량이 높은 액상과 시클로알칸만이 존재하는 기상으로 분리된다. 온도가 증가함에 따라 L-V transition이 관측되는 압력은 높아지며 PEO와 시클로알칸 혼합물이 단일상으로 존재하는 영역은 감소한다. 모든 LV 전이곡선은

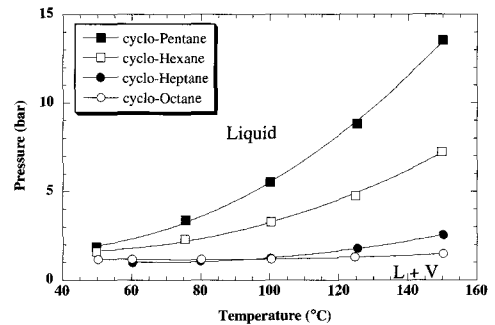


Figure 2. Phase behavior of Poly(ethylene-co-15.3 mol% octene) in cyclo-Pentane, cyclo-Hexane, cyclo-Heptane, and cyclo-Octane. All transitions are bubble-point type. Polymer concentrations in the solutions are around 5 wt%.

14 bar보다 낮은 압력에서 관측되었다. 이것은 (PEO₁₅ + 노르말펜탄) 혼합물이 균일한 유체상에서 두 개의 액상으로 분리되는 cloud-point 형태의 상전이를 가지며, 상이 분리되는 압력도 50 bar 이상으로 급격하게 증가하는 상거동과 다르다.¹⁸ 노르말펜탄보다 시클로펜탄에서 PEO의 용해도가 높은 것은 시클로펜탄의 편극률($91.5 \times 10^{-25} \text{cm}^3$)이 노르말펜탄의 편극률($99.9 \times 10^{-25} \text{cm}^3$)보다 약 8 % 작은 반면에, 시클로펜탄의 밀도가(예, $\rho_c = 0.270 \text{ g/cm}^3$) 노르말펜탄의 밀도보다(예, $\rho_c = 0.232 \text{ g/cm}^3$) 약 16 % 정도 크기 때문이다. 편극률이 작아짐에 따라 분산 인력이 감소되고 이로 인하여 용해력은 작아진다. 반면에 용매의 밀도가 커지면 용매분자와 고분자 사이의 상호작용이 빈도가 높아져서 용해력은 증가한다. 시클로펜탄의 경우, 분산인력의 감소로 인하여 용해력이 감소하는 정도보다 용매의 밀도가 커짐에 따라 용매의 용해력이 증가하는 정도가 크게 때문에 노르말펜탄에 비해 더 낮은 압력에서 녹게 된다. 또한, Figure 2는 시클로알칸의 분자량이 증가할수록 (PEO₁₅ + 시클로알칸) 혼합물에서 시클로알칸이 기상으로 분리되는 LV 전이곡선의 압력이 감소하는 것을 보여준다. 이것은 시클로알칸의 분자크기가 커짐에 따라 편극률이 커지고, 분산 인력이 증가되기 때문이다. 시클로헥탄과 시클로옥탄의 경우, PEO용액의 LV 곡선은 3 bar 미만에서 측정되었다. 그러나 100 °C 이하에서 측정된 (PEO₁₅

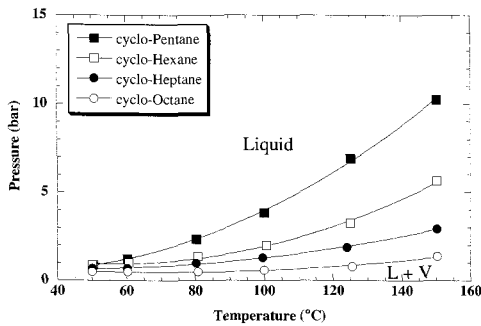


Figure 3. Phase behavior of Poly(ethylene-co-17 mol% octene) in cyclo-Pentane, cyclo-Hexane, cyclo-Heptane, and cyclo-Octane. All transitions are bubble-point type. Polymer concentrations in the solutions are around 5 wt%.

+시클로헥탄) 혼합물과 (PEO₁₅ + 시클로옥탄) 혼합물의 LV 곡선의 압력 차이는 본 실험에 사용된 압력계의 정도 한계와 비슷하며, 또한 실험오차의 범위와도 비슷하여 이들의 상거동을 상호 비교하는 것은 의미가 없어 실험결과를 해석하지 않았다.

Figure 3은 PEO₁₅보다 옥텐반복기를 1.7 mole% 많이 함유한 PEO₁₇와 시클로알칸으로 구성된 2 성분계 혼합물의 LV 곡선을 보여준다. (PEO₁₇ + 시클로알칸) 혼합물의 LV 곡선은 시클로알칸의 분자량이 증가할수록 감소하는 (PEO₁₅ + 시클로알칸) 혼합물의 LV 곡선과 비슷한 양상을 보인다. 그러나 PEO₁₇용액의 L-V전이압력은 시클로펜탄과 시클로헥산에서 각각 10과 5.5 bar 이하로 PEO₁₅의 경우보다 낮았다. 고분자의 용해도가 고분자의 분자량이 커짐에 따라 작아지는 현상은 잘 알려져 있다.^{13,25,26} 본 실험에 사용된 PEO₁₇의 수평균 분자량은 153,040으로 PEO₁₅의 수평균 분자량보다 1.9배 정도 크다. PEO₁₇과 PEO₁₅의 사슬구조가 같다면 (PEO₁₇ + 시클로알칸) 혼합물의 L-V전이압력이 (PEO₁₅ + 시클로알칸) 혼합물의 L-V전이압력보다 높을 것이다. 그러나 PEO₁₇는 PEO₁₅보다 자유부피가 커서 LV곡선이 낮은 압력에서 측정 되는데 이것은 PEO₁₅보다 PEO₁₇이 옥텐반복기를 1.7 mole% 더 함유하고 있기 때문이다. 고분자용액에서 고분자의 물성 차이로 생기는 고분자의 용해도 변화는 용매의 분자량이 작을 때 크게 나타난다.^{27,28} 용매분자가 작

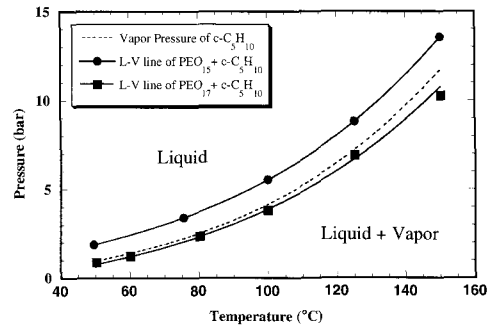


Figure 4. Comparison of the L-V line for (PEO₁₅ + cyclo-Pentane) with that for (PEO₁₇ + cyclo-Pentane). Dashed line is the vapor pressure of cyclo-pentane calculated using Peng-Robinson equation of state. Polymer concentrations in the solutions are around 5 wt%.

은 경우에 고분자의 사슬구조와 반복기 조성의 작은 차이가 용해도에 큰 변화를 주며, 상거동 특성도 매우 다르게 나타난다. 에틸렌, 프로판, 부탄과 같은 분자량이 작은 탄화수소에서 PEO의 사슬구조에 따라 다르게 나타나는 상거동 특성에 대한 연구결과를 본 논문에서 이어서 보고할 예정이다.

Figure 4는 Figure 2와 3을 이용하여 작성한 그림으로 (PEO₁₅ + 시클로펜탄)과 (PEO₁₇ + 시클로펜탄) 용액의 LV 곡선을 비교한 것이다. Peng-Robinson equation을 이용하여 계산한 시클로펜탄의 증기압 곡선을 점선으로 나타내었다. (PEO₁₅ + 시클로펜탄) 단일상(fluid)이 액상과 기상으로 분리되는 압력이 (PEO₁₇ + 시클로펜탄)의 경우보다 약 1.1~2.7 bar 높게 측정되었다. 고분자용액의 기-액 평형 압력이 용매의 특성에 크게 영향을 받는 것을 감안하면 이 압력 차이는 작지 않은 값이다. Figure 5는 (PEO₁₅ + 시클로헥산)과 (PEO₁₇ + 시클로헥산) 용액의 LV 곡선을 비교한 것이다. 시클로펜탄에서와 같이 (PEO₁₇ + 시클로헥산)의 LV 곡선이 (PEO₁₅ + 시클로헥산)의 LV 곡선보다 낮은 압력에서 관찰 되었으나, 두 LV 곡선 사이의 압력 차이는 0.9~1.6 bar로 시클로펜탄에서 보다 그 차이가 작다. 이것은 시클로헥산의 용해력이 시클로펜탄보다 커서 PEO₁₅와 PEO₁₇ 사이의 L-V 전이압력 차이가 작게 나타나기 때문이다.

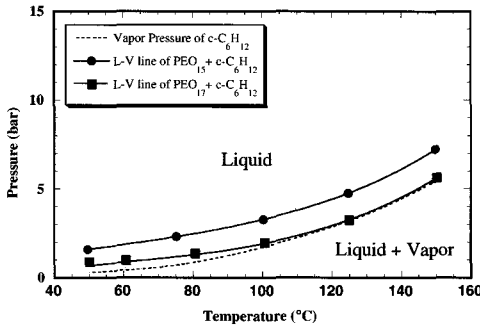


Figure 5. Comparison of the L-V line for (PEO₁₅ + cyclo-Hexane) with that for (PEO₁₇ + cyclo-Hexane). Dashed line is the vapor pressure of cyclo-hexane calculated using Peng-Robinson equation of state. Polymer concentrations in the solutions are around 5 wt%.

IV. 결 론

수평균 분자량이 153,040인 PEO₁₇과 시클로알칸으로 구성된 고분자 용액의 LV 곡선의 압력이 수평균 분자량이 82,200인 PEO₁₅와 시클로알칸으로 구성된 용액의 LV곡선의 압력보다 낮았다. 40~150 °C에서 (PEO₁₅ + 시클로펜탄) 용액의 LV 곡선의 압력이 (PEO₁₇ + 시클로펜탄) 용액의 경우보다 약 1.1~2.7 bar 높게 측정되었다. 시클로헥산을 용매로 사용했을 경우, PEO₁₅ 용액의 LV 곡선의 압력이 PEO₁₇ 용액의 LV 곡선의 압력보다 약 0.9~1.6 bar 높게 측정되었다. 일반적으로 고분자의 증기압은 매우 작아서 무시할 수 있다. 고분자 용액의 LLV와 LV 곡선의 압력은 용매의 특성에 의하여 좌우되며 용매의 증기압과 크게 다르지 않으나, 본 실험에서 측정된 PEO₁₅와 PEO₁₇ 용액의 LV 곡선의 압력차이는 확연히 구분될 정도로 크다. 이것은 PEO₁₅와 PEO₁₇ 사이의 옥텐반복기의 함량차이가 1.7 mol%로 이로 인한 PEO 사슬구조의 변화가 작음에도 불구하고 이 작은 옥텐반복기 함량차이가 PEO의 물성에 크게 영향을 주기 때문이다. 단순히 고분자의 용해도에 대한 고분자 분자량의 영향만을 고려할 때 PEO₁₅보다 분자량이 약 1.9배 큰 PEO₁₇의 L-V 전이가 더 높은 압력에서 일어날 것이다. 이와는 반대로 PEO₁₇의 LV 전이압력이 PEO₁₅의 LV 전이압력보다 낮은 실험결과로부터 PEO 사슬구조

의 차이가 PEO 용액의 LV 곡선에 크게 영향을 주는 것으로 추정할 수 있다.

참고문헌

1. G. Baker, "Modern Plastics", p. 65, Chemical Week Associates, New York, Mid October, 1991.
2. M. J. Kaus, "Modern Plastics Encyclopedia", p. 68, Chemical Week Associates, New York, Mid October, 1988.
3. Sr. L. K. Mergenhausen, "Modern Plastics", p. 64, Chemical Week Associates, New York, Mid October, 1991.
4. R. P. Brentin, "Modern Plastics Encyclopedia", p. 57, Chemical Week Associates, New York, 1988.
5. P. J. Flory, R. A. Orwoll, and A. Vrij, "Statistical Thermodynamics of Chain Molecule Liquids. I. An Equation of State for Normal Paraffin Hydrocarbons", *J. Am. Chem. Soc.*, **86**, 3507 (1964).
6. P. J. Flory, R. A. Orwoll, and A. Vrij, "Statistical Thermodynamics of Chain Molecule Liquids. II. Liquid Mixtures of Normal Paraffin Hydrocarbons", *J. Am. Chem. Soc.*, **86**, 3515 (1964).
7. J. Holten-Andersen, P. Rasmussen, and A. Fredenslund, "Phase Equilibria of Polymer Solutions by Group Contribution. I. Vapor-Liquid Equilibria", *Ind. Eng. Chem. Res.*, **26**, 1382 (1987).
8. H. S. Elbro, Aa. Fredenslund, and P. Rasmussen, "A New Simple Equation for the Prediction of Solvent Activities in Polymer Solutions", *Macromolecules*, **23**, 4707 (1990).
9. G. Bogdanic, and J. Vidal, "A Segmental Interaction Model for Liquid-Liquid Equilibrium Calculations for Polymer Solutions", *Fluid Phase Equilibria*, **173**, 241 (2000).
10. Q. L. Liu, and Z. F. Cheng, "A Modified Entropic Expression for the Analysis of Swelling Behavior of Polymeric Membranes in Solutions", *Polymer*, **46**, 8331 (2005).
11. S.-H. Lee, M. A. LoStracco, and M. A. McHugh, "Cosolvent Effect on the Phase Behavior of Poly(ethylene-co-acrylic acid)-Butane Mixtures", *Macromolecules*, **29**, 1349 (1996).

12. S.-H. Lee, M. A. LoStracco, and M. A. McHugh, "High-Pressure, Molecular Weight-Dependent Behavior of (Co)polymer-Solvent Mixtures: Experiments and Modeling", *Macromolecules*, **27**, 4625 (1994).
13. S.-H. Lee, M. A. LoStracco, B. M. Hasch, and M. A. McHugh, "Solubility of poly(ethylene-co-acrylic acid) in Low Molecular Weight Hydrocarbons: Effect of Copolymer Concentration, Solvent Quality, and Copolymer Molecular Weight", *J. Phys. Chem.*, **98**, 4055 (1994).
14. M. A. LoStracco, S.-H. Lee, and M. A. McHugh, "Comparison of the Effect of Density and Hydrogen Bonding of Poly(ethylene-co-methyl acrylate)-Propane-Cosolvent Mixtures", *Polymer*, **35**, 3272 (1994).
15. C. J. Gregg, F. P. Stein, and M. Radosz, "Phase Behavior of Telechelic Polyisobutylene (PIB) Subcritical and Supercritical Fluids. 1. Inter- and Intra-association Effects for Blank, Monohydroxy, and Dihydroxy PIB (1K) in Ethane, Propane, Dimethyl ether, Carbon dioxide, and Chlorodifluoromethane", *Macromolecules*, **27**, 4972 (1994).
16. A. K. C. Chan, H. Adidharma, and M. Radosz, "Fluid-liquid and Fluid-solid transitions of Poly(ethylene-co-octene-1) in sub- and Supercritical Propane Solutions", *Industrial & Engineering Chemistry Research*, **39**(8), 3069 (2000).
17. A. K. C. Chan, H. Adidharma, and M. Radosz, "Fluid-liquid Transitions of Poly(ethylene-co-octene-1) in Supercritical Ethylene Solutions", *Industrial & Engineering Chemistry Research*, **39**(11), 4370 (2000).
18. H.-S. Kwon, and S.-H. Lee, "Phase Behavior Study of Poly(ethylene-co-octene) in Normal-Hydrocarbons" *Elastomer*, **38**, 51 (2003).
19. S.-Y. Chung, H.-J. Kim, K.-G. Park, and S.-H. Lee "Effect of Polymer Concentration and Solvent on the Phase Behavior of Poly(ethylene-co-octene) + Hydrocarbon Binary Mixture", *Elastomer*, **39**, 4 (2004).
20. M. A. McHugh and V. J. Krukonic, "Supercritical Fluid Extraction: Principal and Practice", 2nd ed., Butterworth-Heinemann, Boston, U.S.A., 1994.
21. Engage Polyolefin Elastomer Product Information, Dupont-Dow Company, September 2001.
22. R. C. Reid, J. M. Prausnitz, and B. E. Poling, "The Properties of Gases and Liquids", 4th ed., p. 656, McGraw-Hill, New York, U.S.A., 1987.
23. T. E. Daubert, "Vapor-Liquid Critical Properties of Elements and Compounds. 5. Branched Alkanes and Cycloalkanes", *J. Chem. Eng. Data*, **41**, 365 (1996).
24. S.-H. Lee and M.A. McHugh, "The Effect of Hydrogen Bonding on the Phase Behavior of Poly(ethylene-co-acrylate acid)-Ethylene-Cosolvent Mixtures at High Pressures", *Korea J. Chem. Eng.*, **19**, 114 (2002).
25. G. Allen and C. H. Baker, "Lower Critical-Solution Phenomena in Polymer-Solvent System", *Polymer*, **6**, 181 (1965).
26. T. W. de Loos, W. Poot, and G. A. Diepen, "Fluid Phase Equilibria in the System Polyethylene + Ethylene. I. System of Linear Polyethylene + Ethylene at High Pressure", *Macromolecules*, **16**, 111 (1983).
27. B. M. Hasch, M. A. Meichen, S.-H. Lee, and M. A. McHugh, "High-pressure Phase Behavior of Mixtures of Poly(ethylene-co-methyl acrylate) with Low-molecular Weight Hydrocarbons", *J. Polym. Sci.: Part B, Polym. Phys. Ed.*, **30**, 1365 (1992).
28. C. F. Kirby and M. A. McHugh, "Phase Behavior of Polymers in Supercritical Fluid Solvents", *Chem. Rev.*, **99**, 565 (1999).